

⑫ 公開特許公報(A) 平4-188141

⑬ Int. Cl.⁵ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 平成4年(1992)7月6日
 G 03 F 7/027 5 0 2 9019-2H
 7/004 5 2 1 7124-2H
 7/028 9019-2H
 G 03 H 1/02 8106-2K
 審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ホログラム用感光液

⑯ 特 願 平2-315876

⑰ 出 願 平2(1990)11月22日

⑱ 発 明 者 菅 原 聡 子 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社
内

⑲ 出 願 人 日産自動車株式会社 神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

⑳ 代 理 人 弁理士 杉村 暁秀 外5名

明 細 書

1. 発明の名称 ホログラム用感光液

2. 特許請求の範囲

1. (A) 1気圧、20℃～100℃で液体の不飽和エチレンモノマーを100重量部に対し、(B) バインダーポリマーを50～150重量部、(C) 前記不飽和エチレンモノマーとは屈折率の差が少なくとも0.4はある、弗素または臭素を含む不飽和エチレンモノマーを30～100重量部、(D) 光重合開始剤および可視光増感色素を0.05～10重量部から構成されたことを特徴とするホログラム用感光液。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、屈折率変調型ホログラムに用いる感光液に関する。

(従来技術)

従来のホログラム用感光液としては、例えば以下に記述するようなものがある。即ち、低屈折率の不飽和エチレンモノマー、例えば、屈折率1.47のブチルメタクリレート、重合の際、架橋剤とし

て働くような、前記モノマーと同程度の屈折率を持つ不飽和エチレンモノマー、例えば、屈折率1.5のエチレングリコールジメタクリレート、さらに、高屈折率で反応性が低い化合物、例えば、屈折率1.66の1-フェニルナフタレンを主成分とし、開始剤としてベンゾインメチルエーテルを使用したものがある。上記組成からなる感光液は、2枚のガラス基板で挟持されて感光層としてレーザーにてホログラムを記録するものである。

(発明が解決しようとする課題)

しかしながら、このような従来の感光液にあっては、その組成が低分子量の化合物のみなる構成となっていたため、モノマーの重合の制御が難しいため、重合が急激に進み体積が大きく収縮し、空孔が形成されがちである。このため、光が散乱しホログラムが濁って見えるという問題点があった。

(課題を解決するための手段)

この発明は、このような従来の問題点を解決すべく種々研究の結果、高分子量の有機化合物をバ

インダーとして加え、重合速度を制御し、またモノマーが移動してモノマーが存在しない部分が生じて、バインダーポリマーの存在によって、その部分が空孔となるのを防止し得ることを知見したことに基くものである。

このようにして達成されたこの発明のホログラム用感光液は、(A) 1 気圧、20℃～100℃で液体の不飽和エチレンモノマーを 100重量部に対し、(B) バインダーポリマーを 50～150重量部、(C) 前記不飽和エチレンモノマーとは屈折率の差が少なくとも 0.4 はある、弗素または臭素を含む不飽和エチレンモノマーを 30～100重量部、(D) 光重合開始剤および可視光増感色素を 0.05～10重量部から構成されたことを特徴とする。

この発明で使用される成分 (A) の 1 気圧、20℃～100℃で液体の不飽和エチレンモノマーとしては、2-エチレンヘキシルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレ-

ト、テトラヒドロキシフルフリルメタクリレート、フェノキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシエチルアクリレート、テトラヒドロフルフリルオキシヘキサノリドアクリレート、また、各種ウレタンアクリレート、エポキシアクリレート、アクリルアミドなどが挙げられる。

この不飽和エチレンモノマーに配合される成分 (B) のバインダーポリマーとしては、セルロースアセテートブチレートなどの各種セルロース誘導体、ビニリデンポリマー、ポリアルキレンエーテル、ポリスチレン、スチレンと各種マレイン酸の共重合体、ポリビニルカルバゾール、ポリN-ビニルピロリドン等が挙げられる。ホログラム用の感光膜を形成するために必要なバインダーポリマーの量は、上記不飽和エチレンモノマー 100重量部に対して 50～150 重量部であり、50重量部より少なくても、また 150重量部より多くても感光膜は形成されない。

次に、配合される成分 (C) の弗素または臭素を含む不飽和エチレンモノマーとしては、EO変性

トリブロモフェノールアクリレート、EO変性テトラブロモビスフェノールAジメタクリレート、BR変性エポキシアクリレートおよび 2,2,3,3-テトラフルオロプロピルアクリレート等が挙げられる。成分 (C) の不飽和エチレンモノマーの配合量は、成分 (A) の 20℃～100℃で液体の不飽和エチレンモノマーとの屈折率の差を少なくとも 0.4 とする必要がある。

屈折率差 0.4 は、不飽和エチレンモノマーと弗素/臭素を含有する不飽和エチレンモノマーの単体同士での値であり、これは配合には影響されない値である。配合に影響されるのは、露光によって得られる屈折率変調の“振幅”である。

実施例にあるように、レーザー光が干渉により強め合った部分には、反応性の高いアクリレートやアクリルアミドが重合と拡散によって集中し、そうでない部分には反応性の低いメタクリレートが押し出される。この時、この 2 成分が完全に分離すると、屈折率変調は 0.4 の幅で生じるが、実際には高反応性モノマーの割合が多い部分と、低

反応性モノマーの割合が多い部分とに分かれるので、屈折率変調の振幅は 0.2 以下となる。

この振幅は、配合が 100/100 の時最大で、100/80、100/60 と片方の成分が減少するにつれて小さくなる。100/30 以下では屈折率変調は非常に小さくなり、満足できる効率のホログラムは得られない。

従って 30～100重量部の範囲とする。また、この発明で用いられる成分 (D) の光重合開始剤としては、ベンゾインアルキルエーテル類、ケタール類、オキシムエステル類、ベンゾフェノン、チオキサントン誘導体、キノン、チオアクリドンなどの芳香族ケトン類、1,3-ジ(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゼン、3,3', 4,4'-テトラキス(1-ブチルジオキシカルボニル)ベンゾフェノンなどのパーオキシ酸エステル、ヨードニウム塩類、ジアニン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレンブルーなどのアルキルまたはアルキルほう塩酸、鉄-アレーン錯体、ビスイミダゾール類、Nアリアルグリシンなどが

あり、可視光増感色素としては、ミヒラズケトンなどの芳香族アミン、キサンテン系色素、チオピリリウム塩、メロシニン・キノリン系色素、クマリン・ケトクマリン系色素、アクリジンオレンジ、ベンゾフラビン、ジアニン、フタロシアニン、ボルフィン、ローダミン、サフラニン、マラカイトグリーン、メチレングリーンなどがある。

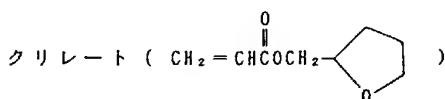
上記光重合開始剤および可視光増感色素は成分(A)の不飽和エチレンモノマー 100重量部に対して0.05~10重量部で、この範囲の配合量で最も効率が良く、0.05重量部より少ないと反応が起こりにくく性能が劣り、また10重量部より多いと反応の効率が劣る。

(実施例)

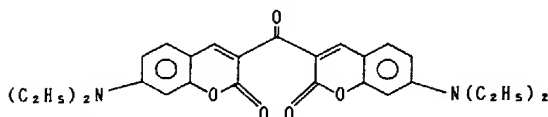
この発明を次の実施例により説明する。

実施例 1

1 気圧、20℃~100℃で液体である1官能性のアクリレートとしてのテトラヒドロフルフリルア



を4重量部、および可視光増感色素として3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)



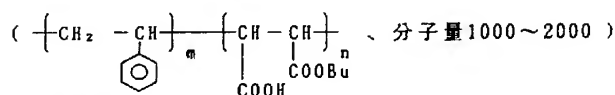
を0.2重量部配合し、12時間攪拌し、溶解して感光液を得た。この感光液を透明なガラス基板にて挟持し、30~50 μm の厚さの感光層として用いた。

以上のようにして得られた感光層に、488 nmのアルゴンイオンレーザーで、0.5 J/cm²~7 J/cm²のホログラム露光を行なうと、レーザー光が干渉して強め合った部分から重合が開始された。この時、反応性の高いアクリレートモノマーが選択的に重合し、メタクリレートモノマーはこの部分から押し出されていく。

これらのモノマーは、バインダーポリマー中に存在するため、急激には重合が進まず、モノマーの凝集による体積収縮は小さく、また収縮しても空孔となるのを防止することが出来た。

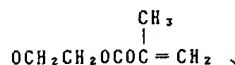
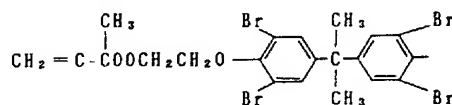
このように、本発明における材料では反応速度

(大阪有機化学工業株式会社、商品名ビスコート#150、屈折率1.458) 100重量部に対し、スチレン-マレイン酸モノブチル共重合体

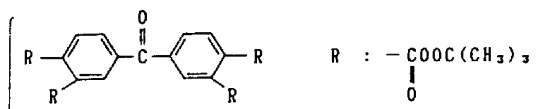


を80重量部、臭素を含むアクリレートモノマー

(第1工業製薬株式会社、商品名ニューフロンティアBR42M、



屈折率約1.58)を70重量部、重合開始剤として3,3', 4,4'-テトラ(1-ブチルパーオキシサイドカルボニル)ベンゾフェノン



が制御され、空孔がないホログラムが簡単に得られる。

さらに、バインダーポリマーが存在するために、得られたホログラムの成分が時間がたつにつれて徐々に拡散することなく、耐久性も向上する。

実施例 2

この実施例は、高屈折率で高反応性のモノマーとして、1 気圧、20℃~100℃で液体であるN,N-ジメチルアクリルアミド $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCON}(\text{CH}_3)_2$

(屈折率1.437)を100重量部に対し、バインダーポリマーとしてセルロースアセテートブチレート(CAB)を60重量部、低屈折率で低反応性のモノマーとして弗素含有アクリレート(大阪有機化学工業株式会社、商品名ビスコート4F $\text{CH}_2=\text{CHCOOC}_2\text{H}_4\text{CF}_2$ 、屈折率約1.35)を100重量部、さらに、実施例1と同様にラジカル発生体3,3', 4,4'-テトラ(1-ブチルパーオキシサイドカルボニル)ベンゾフェノンを4重量部、色素3,3'-カルボニルビス(7-ジエチルアミノクマリン)を0.2重量部配合し、感光液を得た。この感光液

を用いて実施例1と同様に感光層を形成し、露光を行なうと、露光強度の大きい部分の反応性の高いアクリルアミドから選択的に重合が進み、他の部分のアクリルアミドを引き寄せ、また、アクリレートを逆に押し出すため、レーザーの干渉による光の強度分布に応じて成分が分布し、ホログラムが得られた。

この実施例においても、バインダーポリマーは重合を制御し、空孔の形成が防止された。いずれの実施例においても、前重合を行えば、より高効率のホログラムが得られる。前重合は、露光で行なう場合は 488nm なら $5\text{mJ}/\text{cm}^2 \sim 0.5\text{J}/\text{cm}^2$ 、熱重合なら $70^\circ\text{C} \sim 140^\circ\text{C}$ で $2 \sim 6$ 分程度が適当である。

実施例1で使用した臭素を含むモノマーは常温常圧で固体であるが、実施例2の弗素含有モノマーは常温常圧で液体であるため、溶解度制限を受けず配合の比率の大きくとれるため、大きな屈折率差が得られやすい。

(発明の効果)

以上説明してきたように、この発明によれば、その構成を(A) 1気圧、 $20^\circ\text{C} \sim 100^\circ\text{C}$ で液体の不飽和エチレンモノマー、(B) バインダーポリマー、(C) 前記の不飽和エチレンモノマーとは屈折率で少なくとも0.4の差がある弗素または臭素を含有する不飽和エチレンモノマー、(D) 色素により可視光増感された光重合開始剤からなるものとしたため、重合がある程度制御され、急激な重合が起こりにくいため体積収縮が小さく、収縮によりモノマーが不在の部分が生じてもバインダーポリマーが存在するため、空孔が形成されるのを防止することが出来る。さらに、バインダーは重合後の各成分の拡散を押さえるため、保存性が向上するという効果が得られる。

DERWENT-ACC- 1992-274201
NO:

DERWENT-WEEK: 199233

COPYRIGHT 2008 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hologram photosensitive liq.,
having reduced vol shrinkage and
good storage stability consists of
unsatd. ethylene@ monomer liq.,
binder polymer(s), fluorine or
bromine contg. unsatd. ethylene@
monomer, photopolymerisation
initiator and visible light
sensitising pigment(s)

INVENTOR: SUGAWARA S

PATENT-ASSIGNEE: NISSAN MOTOR CO LTD[NSMO]

PRIORITY-DATA: 1990JP-315876 (November 22, 1990)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE
JP 04188141 A	July 6, 1992	JA

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 04188141A	N/A	1990JP- 315876	November 22, 1990

INT-CL-CURRENT:

TYPE	IPC DATE
CIPP	G03F7/004 20060101
CIPS	G03F7/027 20060101
CIPS	G03F7/028 20060101
CIPS	G03H1/02 20060101

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 04188141 A**BASIC-ABSTRACT:**

Hologram photosensitive liq. consists of (A) 100 pts. wt. of an unsatd. ethylene monomer liq. at 1 atmos. and 20-100 deg.C (B) 50-150 pts. wt. of a binder polymer(s), (C) 30-100 pts. wt. of a fluorine- or bromine-contg. unsatd. ethylene monomer having a refraction index at least 0.4 different from that of the monomer (A) and (D) 0.05-10 pts. wt. of a photopolymerisation initiator(s) and a visible-light-sensitising pigment(s).

Available (A) include 2-ethylene hexyl acrylate, 2-hydroxyethyl acrylate, tetrahydrofuryl acrylate, and tetrahydrofurfuryl oxyhexanolide acrylate. Available binder polymers (B) include cellulose acetate butylate, vinylidene polymer, polystyrene and polyvinyl carbazole. Available monomers (C) include EO-modified tribromophenol acrylate and 2,2,3,3-tetra fluoropropyl acrylate.

USE/ADVANTAGE - With polymerisation controlled appropriately the liq. reduces volume shrinkage, thereby preventing formation of cavities. Since

the binder controls the diffusion of the ingredients after polymerisation, the liq. improves the storage stabilit

TITLE-TERMS: HOLOGRAM PHOTSENSITISER LIQUID
REDUCE VOLUME SHRINK STORAGE
STABILISED CONSIST UNSATURATED
ETHYLENE@ MONOMER BIND POLYMER
FLUORINE BROMINE CONTAIN
PHOTOPOLYMERISE INITIATE VISIBLE
LIGHT SENSITIVE PIGMENT

DERWENT-CLASS: A18 A89 G06 P84

CPI-CODES: A02-A09; A04-E01; A08-C01; A08-D01;
A11-C02B; A12-L01; A12-L02C; G06-D;
G06-E;

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0013 0208 0210 0211 0218 0224
0231 0304 0495 0499 0565 0569
0586 0590 0598 0600 0899 0970
0974 1279 1588 1592 2002 2014
2016 2020 2021 2066 2068 2102
2122 2285 2299 2300 2572 2594
2601 2604 2653 2805 2806 3152
3203 3205

Multipunch Codes: 028 034 039 04- 040 045 055 056
062 064 067 068 074 076 081 085
090 100 145 147 198 231 239 240
252 27& 294 31- 311 331 336 341
353 40- 42- 44& 473 48- 516 522
524 532 536 541 542 547 575 58-
59& 595 609 658 679 688 691 720
723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: 1992-122222

Non-CPI Secondary Accession Numbers: 1992-209651